

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 30 44 930 A 1

⑯ Int. Cl. 3:  
B 65 D 1/40  
B 65 D 65/40

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯  
30.11.79 JP P155291-79

⑯ Anmelder:  
Yoshino Kogyosho Co., Ltd., Tokyo, JP

⑯ Vertreter:  
Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Zumstein jun.,  
F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Kushida, Hideo, Yachiyo, Chiba, JP; Itakura, Takeshi,  
Tokyo, JP

⑯ »Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatherzu«

DE 30 44 930 A 1

DE 30 44 930 A 1

3044930

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Koenigsberger  
Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.

PATENTANWÄLTE

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT  
REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

NACHGEREICHT

P 30 44 930.0

Te/Li  
G/1043(F)

YOSHINO KOGYOSHO CO., LTD., Tokyo, Japan

PATENTANSPRÜCHE

=====

1. Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz, gekennzeichnet durch eine Hauptschicht (2) aus Polyäthylenterephthalatharz und durch eine Sperrsicht (3) aus Kunstharz mit hohen Gasperreigenschaften gegenüber Sauerstoff, etwa aus Acrylnitril und seinen Copolymeren, Polyamid und seinen Copolymeren, Äthyl- und Vinylalkohol-Copolymeren und Polyvinylidenchlorid, wobei die Sperrsicht (3) auf die Außenseite der Hauptschicht (2) geschichtet ist.
2. Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz, gekennzeichnet durch eine Hauptschicht (2), durch eine Sperrsicht (3) und durch eine feuchtigkeitsfest Schicht (4) aus einem aus Kunstharz bestehenden Beschichtungsma-

130040/0928

terial mit extrem niedriger Wasserdampfdurchlässigkeit, wobei die Sperrsicht 3 auf die Außenseite der Haupt- schicht (2) geschichtet ist und die feuchtigkeitsfeste Schicht (4) auf die gesamte Außenseite der Sperrsicht (3) geschichtet ist.

3. Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz, gekennzeichnet durch eine Hauptschicht (2), durch eine Sperrsicht (3) und durch eine Klebstoffschicht (5), wo- bei die Hauptschicht (2) und die Sperrsicht (3) aufeinan- dergeschichtet und unter Zwischenschaltung der Klebstoff- schicht miteinander verbunden sind.
4. Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz, gekennzeichnet durch eine Hauptschicht (2), eine Sperr- schicht (3) und eine Hilfsschicht (6) aus einem Polyolefin- harz, etwa Polyäthylenharz und Polypropylenharz mit her- vorragender Wasserfestigkeit und extrem niedriger Wasser- dampfdurchlässigkeit, wobei die Sperrsicht (3) zwischen die Hauptschicht (2) und die Hilfsschicht (6) geschichtet ist.
5. Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz, gekennzeichnet durch zwei Hauptschichten (2), durch eine Sperrsicht (3) und durch zwei Klebstoffschichten (5), wo- bei die Sperrsicht (3) zwischen die Hauptschichten (2) mit den Klebstoffschichten (5) geschichtet ist.
6. Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz, gekennzeichnet durch eine Hauptschicht (2), durch eine Sperrsicht (3), durch eine Hilfsschicht (6) und durch zwei Klebstoffschichten (5), wobei die Sperrsicht (3) zwischen die Hauptschicht (2) und die Sperrsicht (3) mit den Klebstoffschichten (5) geschichtet ist.

7. Durch biaxial orientiertes Blasformen hergestellter Gegenstand, hauptsächlich aus Polyäthylenterephthalatharz, gekennzeichnet durch eine Hauptschicht (2) aus Polyäthylenterephthalatharz, durch eine Hilfsschicht (6) und durch eine Sperrsicht (3) aus Kunstharz mit hohen Gasperreigenschaften gegenüber Sauerstoff und anderen Gasen, wie Acrylnitrilharz und seinen Copolymeren, Äthyl-Vinylalkohol-Copolymeren und Polyvinylidenchloridharz, wobei die Sperrsicht (3) zwischen die Hauptschicht (2) und die Hilfsschicht (6) geschichtet ist.

NACHBEREICHT

## Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz

Die Erfindung betrifft einen hauptsächlich aus Polyäthylenterephthalatharz hergestellten Gegenstand, insbesondere geschichtete Wandstrukturen von Flaschen, die durch biaxial orientiertes Blasformen hauptsächlich aus Polyäthylenterephthalatharz hergestellt sind.

Produkte, insbesondere orientiert blasgeformte Flaschen, aus Polyäthylenterephthalat (im folgenden als PET bezeichnet) oder PET-Copolymere werden in großen Mengen als Behälter für Nahrungsmittel, Kosmetika, Detergentien usw. verwendet aufgrund ihrer überragenden Eigenschaften bezüglich Klarheit, chemische Widerstandsfähigkeit, Gasabsperrung, Steifheit, mechanische Festigkeit und hygienischer Qualitäten.

Trotz dieser überlegenen Eigenschaften sind PET-Produkte nicht unbedingt frei von Nachteilen. Es ist z.B. schwer, dem Hals oder Boden einer orientiert blasgeformten Flasche eine Orientierung zu geben. Bei komplex aufgebauten Produkten ist es unmöglich, eine gleichförmige Orientierung herzustellen, die auf Filme übertragen wird, oder ist es unmöglich, die Orientierung durch Wärme vollständig zu fixieren.

Diese Nachteile treten in PET an sich nicht auf und können verhältnismäßig leicht durch Wärmebehandlung oder Konstruktionsabänderung beseitigt werden. Das PET hat jedoch einen eigenen ernsten Nachteil darin, daß die Gassperreigenschaften gegenüber Sauerstoff nicht zufriedenstellend sind.

- 5 -

**NACHGEREICHT**

Dies ist ein Grund dafür, warum das PET als unpassend betrachtet wird bei der Verwendung als Behälter für Säfte, Bier usw., die empfindlich gegenüber Sauerstoff sind. PET-Produkte mit für Behälter geforderten überragenden Eigenschaften sind in ihrer Anwendung beschränkt aufgrund ihrer ungenügenden Gassperreigenschaften gegenüber Sauerstoff.

Es besteht trotzdem ein großer Bedarf an PET-Behältern, die für einen sauerstoffempfindlichen Inhalt verwendet werden können. Diese Behälter müssen überragende Gassperreigenschaften haben, während sie die für Behälter erwünschten oben genannten Eigenschaften beibehalten.

Zweck der Erfindung ist die Erfüllung der oben genannten Erfordernisse, wobei die Gassperreigenschaften durch Beschichten der Hauptschicht aus PET mit einer Sperrsicht aus einem Kunstharz verbessert werden, das überlegene Gassperreigenschaften hat.

Gemäß der Erfindung werden die Eigenschaften des PET durch Beschichten einer Sperrsicht ergänzt.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung von PET-Produkten mit verbesserten Gassperreigenschaften gegenüber Sauerstoff.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung von geschichteten PET-Produkten mit verbesserter Bindefestigkeit zwischen den geschichteten Lagen.

Die Erfindung betrifft kurz zusammengefaßt einen Gegenstand aus Polyäthylenterephthalatharz, insbesondere einen geschichteten Wandaufbau einer Flasche, die durch biaxial orientiertes Blasformen aus dem Harz hergestellt ist. Die geschichtete Wand besteht aus Polyäthylenterephthalatharz und aus einem Kunstharz mit guten Gassperreigenschaften.

130040/0928

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung beispielsweise beschrieben. Darin zeigt:

Fig. 1 eine Ansicht mit vergrößertem längsgerichtetem Teilschnitt einer Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 2 - 7 vergrößerte längsgerichtete Teilschnitte des Schichtaufbaus der Wand von verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung.

Ein PET-Gegenstand 1 gemäß der Erfindung wird, wie bei herkömmlicher PET-Produkten, durch biaxial ausgerichtetes Blasformen hergestellt, wobei das Formen unmittelbar erfolgt oder über das geformte Külbel, spritzgußgeformte Külbel oder röhrenförmige Külbel.

Der Gegenstand 1 nach der Erfindung hat einen derartigen Wandaufbau, daß die Hauptschicht 2 aus PET auf seine Außenseite zusammen mit der Sperrsicht 3 geschichtet wird, die aus Kunstharz besteht, etwa aus Acrylnitril und seinen Copolymeren, Polyamid und seinen Copolymeren, Äthylen-Vinylalkohol-Copolymeren und Polyvinylidenchlorid, die überragende Gasperreigenschaften haben.

Der Schichtwandaufbau, bestehend aus der PET-Hauptschicht 2 und der Gassperrsicht 3, ergibt den Gegenstand 1 mit den stark verbesserten Gasperreigenschaften gegenüber Sauerstoff. Aufgrund dieser Eigenschaften kann der Gegenstand nach der Erfindung als Behälter zur Lagerung eines sauerstoffempfindlichen Inhalts während einer langen Zeitdauer verwendet werden.

Wenn der Gegenstand nach der Erfindung auch verbesserte Gas-

sperreigenschaften hat, so benötigt er noch beinahe dieselbe Wanddicke wie das gewöhnliche PET-Produkt mit aus nur einer Schicht bestehenden Wänden. Die Wanddicke von Kunststoffprodukten, insbesondere Kunststoffflaschen, wird gemäß den Anwendungen der Produkte gewählt und ist durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt, wie chemische Widerstandsfähigkeit, Gassperreigenschaften, Verformungswiderstand unter verringertem Druck, Druckfestigkeit, Knickfestigkeit und Fallfestigkeit. Dies bedeutet, daß die Wanddicke selbst dann nicht auf ein Zehntel verringert werden kann, wenn die Gassperreigenschaften um das Zehnfache verbessert sind.

Wenn der Gegenstand nach der Erfindung mit derselben Wanddicke wie herkömmliche einschichtige PET-Produkte hergestellt werden soll, wird die Dicke der Sperrsicht 3 gemäß der folgenden Gleichung bestimmt:

$$T_v = \frac{F}{(1/A - 1) + 1} ,$$

wobei  $T_v$  das Verhältnis der Sperrsicht 3 zur Wanddicke des Gegenstands 1 ist, F das Verhältnis der gewünschten Sperre, wobei PET 1 ist und A die Gasdurchlässigkeit der Sperrsicht 3 ist, wobei PET 1 ist.

Wenn die Erzielung von fünfmal so hohen Gassperreigenschaften wie bei einer PET-Einzelsicht durch Verwendung eines Polyamidharzes erwünscht ist, wird  $T_v$  wie folgt gemäß der obigen Gleichung erhalten:

$$T_v = \frac{5}{(1/0,05 - 1) + 1} = 0,150$$

Dieses Ergebnis zeigt an, daß dem Erfordernis Genüge ge-

leistet wird, wenn die Wanddicke der Sperrsicht 3 aus Polyamidharz 15% und die Wanddicke der Hauptsicht 2 85% betragen.

Da der Gegenstand 1 nach der Erfindung aus PET hergestellt wird und eine genaue Wanddicke haben sollte, erfolgt das biaxial ausgerichtete Blasformen am zweckmäßigsten durch den Vorgang, bei dem das Külbel durch Spritzgußformen oder Rohrformen hergestellt wird.

Aus der dargestellten Konstruktion ist ersichtlich, daß die freiliegende Sperrsicht 3 durch Feuchtigkeit (Wasser) und Zerkratzen leicht verschlechtert werden kann. Zusätzlich ist die Bindefestigkeit zwischen den Schichten nicht unbedingt ausreichend.

Die Verschlechterung der Sperrsicht 3 durch Feuchtigkeit kann durch Aufbringen einer feuchtigkeitsfesten Schicht 4 auf die gesamte Oberfläche der Sperrsicht 3 verhindert werden, (vergl. Fig. 2).

Die feuchtigkeitsfeste Schicht wird aus einem Kunstharz mit sehr niedriger Wasserdampfdurchlässigkeit geformt.

Der Wandaufbau von Fig. 2 kann durch Aufbringen der wasserfesten Schicht 4 durch geeignete Mittel auf die Oberflächen der Wand gemäß Fig. 1 hergestellt werden. Diese wasserfeste Schicht 4 schützt nicht nur die Sperrsicht 3 gegen Feuchtigkeit, sondern auch gegen mechanische Beschädigung.

Für den Fall, daß die Bindefestigkeit zwischen der Hauptsicht 2 und der Sperrsicht 3 besonders erforderlich ist (wie bei druckfesten Kesseln), kann die spezielle Klebstoffsicht 5 zwischen die Hauptsicht 2 und die Sperrsicht 3 gelegt werden, vergl. Fig. 3.

**NACHBEREICHT**

Die Ausführungsform von Fig. 4 hat eine Hilfsschicht 6, die auf der Sperrsicht 3 und in einem Stück mit ihr geformt ist anstelle mit der feuchtigkeitsfesten Schicht 4 von Fig. 2. Diese Hilfsschicht 6 besteht aus Polyäthylen oder Polypropylen, das eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit und eine verhältnismäßig hohe Oberflächenhärte hat.

Im Fall der Ausführungsform von Fig. 4 können die Hauptschicht 2 und die Sperrsicht 3 dünn gemacht werden, da die Hilfsschicht 6 verhältnismäßig hohe Gasperreigenschaften und mechanische Festigkeit aufweist.

Die Ausführungsformen von Fig. 2 bis 4 sollen die Nachteile beseitigen, die bei der Grundkonstruktion von Fig. 1 angetroffen werden. Jedoch hängt die Wahl dieser Ausführungsformen von den Erfordernissen für den Gegenstand 1 ab.

Im Fall von Druckflaschen, die von allen genannten Nachteilen frei sein sollten, ist der mehrere Schichten aufweisende Wandaufbau von Fig. 5 und 6 erwünscht.

Bei der Ausführungsform von Fig. 5 besteht die geschichtete Wand aus einer Sperrsicht 3 und aus zwei Hauptschichten 2, die auf beide Seiten der Sperrsicht 3 zusammen mit zwei Klebstoffsichten 5 geklebt sind.

Bei der Ausführungsform von Fig. 6 besteht die geschichtete Wand aus einer Hauptschicht 2, einer Sperrsicht 3 und einer Hilfsschicht 6, die zusammen mit zwei Klebstoffsichten 5 miteinander verklebt sind.

Bei den Ausführungsformen von Fig. 5 und 6 sind die Schichten zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit mit Klebstoffsichten fest miteinander verklebt, während die Sperrsicht 3 durch die Hauptschicht 2 und die Hilfsschicht 3 gegen Ver-

- 10 -

**NACHBEREICHT**

schlechterung durch Feuchtigkeit geschützt wird.

Die Ausführungsformen von Fig. 5 und 6 werden in folgender Weise verglichen: Bei der Ausführungsform von Fig. 5 bestehen beide Seiten der Wand aus zwei Hauptschichten 2 aus PET, während bei der Ausführungsform von Fig. 6 eine Seite der Wand aus der Hauptschicht 2 aus PET und die andere Seite aus der Hauptschicht 2 aus Polyäthylen- oder Polypropylenharz besteht. Daher ist die Ausführungsform von Fig. 5 derjenigen von Fig. 6 bezüglich Klarheit der Wand und folglich des Aussehens überlegen. Andererseits ist die Ausführungsform von Fig. 6 gegenüber der Ausführungsform von Fig. 5 bezüglich der Gas- und Wasserdampfsperreigenschaften aufgrund der Hilfschicht 6 vorteilhaft.

In den Anwendungsbereichen, etwa von nicht-carbonierten Getränkeflaschen, wo gute Klarheit und gutes Aussehen erforderlich sind, kann der Wandaufbau etwa gemäß Fig. 7 annehmbar sein, bei dem die in der Ausführungsform von Fig. 5 verwendeten beiden Klebstoffsichten 5 weggelassen sind.

Verglichen mit der Ausführungsform von Fig. 5 hat die Ausführungsform von Fig. 7 eine geringe Bindefestigkeit zwischen den Schichten und folglich eine geringe mechanische Festigkeit des Laminats aufgrund des Fehlens der beiden Klebstoffsichten 5, ist aber bezüglich Ausführung gleichwertig und bezüglich Klarheit überlegen.

Aus dem Obigen ist ersichtlich, daß der Gegenstand 1 der Erfindung extrem verbesserte Gassperreigenschaften gegenüber Sauerstoff hat, wobei erwartet wird, daß sich der Anwendungsbereich von PET in großem Ausmaß erweitert. Zusätzlich können die Behälter gemäß der Erfindung verschiedene Wandstrukturen annehmen, die speziellen Erfordernissen genügen, und können jedoch durch die herkömmliche Formtechnik hergestellt werden.

130040/0928

-11-

Leerseite

3044930

-13-

Nummer:  
Int. Cl. 3:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

30 44 930  
B 65 D 1/40  
28. November 1980  
1. Oktober 1981

Fig. 1

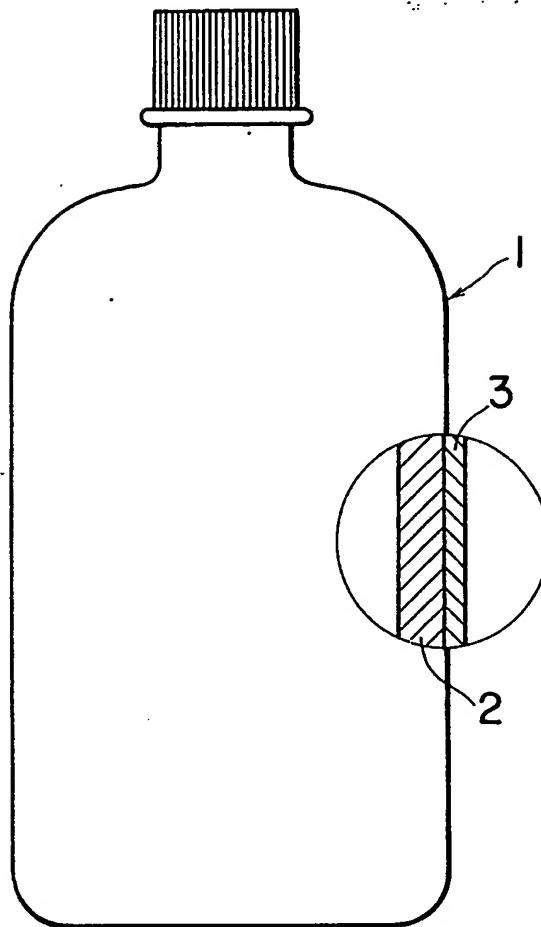


Fig. 2

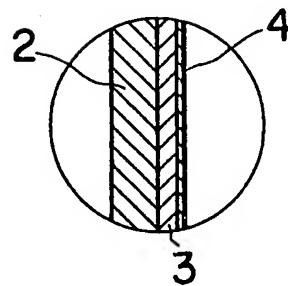
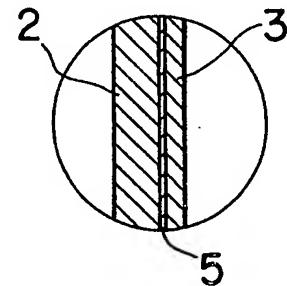


Fig. 3



130040/0928

3044930

-12-

Fig.4

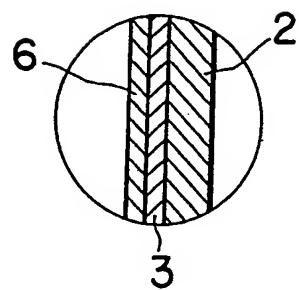


Fig.5

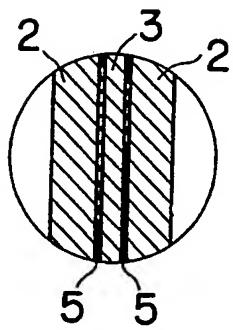


Fig.6

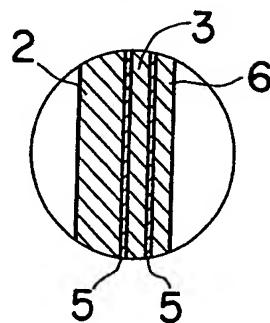
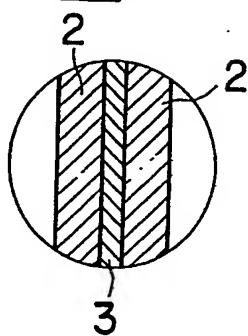


Fig.7



130040/0928